



## کانی‌شناسی و زمین‌شیمی ذخیره کائولن آوین، شمال شرق میانه، استان آذربایجان شرقی، شمال غرب ایران

وحیده علیپور، علی عابدینی\*، صمد علیپور

گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

(دریافت مقاله: ۹۸/۶/۳۰، نسخه نهایی: ۹۸/۱۰/۲)

**چکیده:** ذخیره کائولن آوین در ۳۵ کیلومتری شمال شرق شهرستان میانه، استان آذربایجان شرقی در شمال غرب ایران قرار دارد. شواهد صحرایی و بررسی‌های سنگ‌نگاری نشان می‌دهند که گسترش و تشکیل این ذخیره از نظر زایشی در ارتباط با دگرسانی سنگ‌های داسیتی به سن ائوسن-الیگوسن است. با توجه به یافته‌های کانی‌شناسی، این ذخیره شامل کانی‌های کائولینیت، کوارتز، مسکوویت-ایلیت، کریستوبالیت، روتیل، اورتوکلاز و گوتیت است. از بررسی برخی از عامل‌های زمین‌شیمیایی چون  $Ba+Sr$ ،  $TiO_2$  و  $Ce+Y+La$  برداشت می‌شود که گسترش این ذخیره در ارتباط با عملکرد دو فرآیند درون‌زاد و برون‌زاد است. نتایج بدست آمده از بررسی‌های کانی‌شناسی، زمین‌شیمی تغییرات جرم و روند تغییرات نسبت‌های عنصری نشان می‌دهند که شیمی محلول‌های دگرسان-کننده (درجه اسیدی یا pH و پتانسیل اکسایش-کاهش، Eh)، جذب سطحی، روبش توسط اکسیدهای فلزی، تثبیت در فازهای کانیایی تازه تشکیل شده، نسبت سیال به سنگ و میزان دسترسی به یون‌های کمپلکس‌ساز شش عامل اثرگذار بر تحرک، توزیع و غنی‌شدگی عناصر جزئی و خاکی نادر در این ذخیره هستند. بررسی‌های زمین‌شیمیایی آشکار می‌کنند که کاهش مقادیر بی‌هنجاری-های Eu در نمونه‌های کائولینیتی شده در ارتباط با تخریب کانی‌های پلاژیوکلاز سنگ‌های داسیتی توسط محلول‌های گرمایی دما بالا و کاهش بی‌هنجاری‌های Ce در نتیجه گسترش فرآیند کائولینیتی شدن توسط سیال‌هایی با ماهیت اسیدی-اکسایشی است.

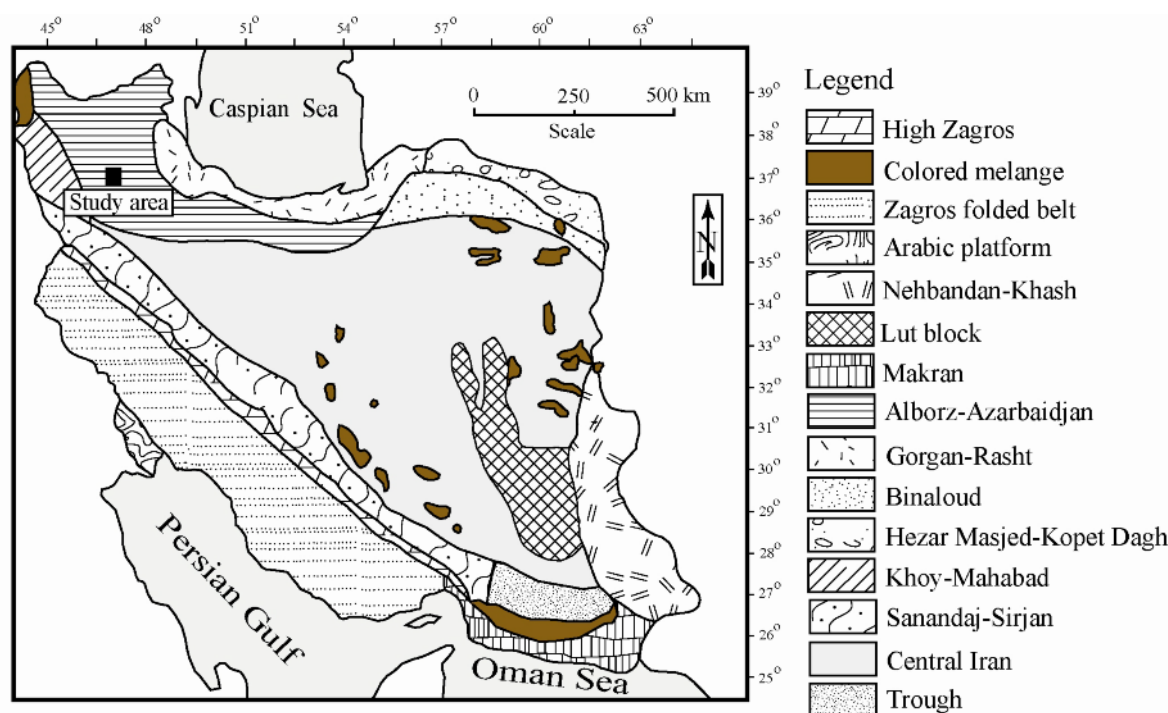
**واژه‌های کلیدی:** کائولن، داسیت، کانی‌شناسی، توزیع عناصر، عامل‌های زمین‌شیمیایی، آوین، میانه.

### مقدمه

بیشتر از دیدگاه کانی‌سازی، زمین‌شیمی عناصر اصلی، فرعی و جزئی و کاربردهای صنعتی این ماده معدنی بوده است. ذخیره کائولن آوین به مختصات جغرافیایی  $47^{\circ} 43'$  تا  $47^{\circ} 52'$  طول شرقی و  $37^{\circ} 38'$  تا  $37^{\circ} 45'$  عرض شمالی، در فاصله ۳۵ کیلومتری شمال شرق شهرستان میانه، استان آذربایجان شرقی در شمال غرب ایران واقع است. این ذخیره در تقسیم‌بندی پهنه‌های زمین‌ساختی ایران [۱۱] در پهنه البرز - آذربایجان قرار دارد (شکل ۱). بررسی زمین‌شناسی ناحیه‌ای این منطقه توسط افتخار نژاد [۱۲] در قالب تهیه نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ سراب به انجام رسیده است. زمین‌شناسی و ویژگی‌های سنگ‌شناسی منطقه شمال و شمال شرق

ذخایر کائولن در گستره وسیعی از سنگ‌ها تشکیل می‌شوند. این ذخایر شامل دو گروه اولیه گرمایی و ثانویه برجا هستند. ذخایر گروه نخست فرآورده دگرسانی گرمایی سنگ‌های آذرین بوده و خاستگاه گروه دوم دارای ماهیت رسوبی هستند [۱]. ذخایر کائولن در ایران از گستره زمانی پرکامبرین تا میوسن و به طور عمده در سنگ‌های آذرین گسترش یافته‌اند [۲]. ذخایر کائولن گرمایی در ایران اغلب در ارتباط با فعالیت‌های آتشفشانی سنوزوئیک بوده و از نظر سنی وابسته به ائوسن تا الیگومیوسن هستند [۲]. بررسی‌های بسیاری پیرامون ذخایر کائولن در نقاط مختلف ایران انجام شده [۳-۱۰] که

\*نویسنده مسئول، تلفن: ۳۲۹۷۲۱۳۴ (۰۴۴)، نمابر: ۳۲۷۷۶۷۰۷ (۰۴۴)، پست الکترونیکی: abedini2020@yahoo.com



شکل ۱ موقعیت منطقه مورد بررسی در نقشه پهنه‌های زمین‌ساختی ایران [۱۱] که بر اساس آن ذخیره کائولن آوین در پهنه زمین‌ساختی البرز-آذربایجان قرار دارد.

بخش آزمایشگاهی با تهیه و بررسی سنگ‌نگاری تعداد ۱۰ مقطع نازک از سنگ‌های آذرین در ارتباط با ذخیره توسط میکروسکوپ شروع شد. افزون بر این، تعداد ۴ نمونه از کائولن برای شناسایی فازهای کانیایی نامشخص به روش پراش پرتو X (XRD) با استفاده از دستگاه SIMENS مدل D-5000 (با پرتوی  $\text{Cu K}\alpha$ ، تکفام ساز گرافیت ثابت شده، ولتاژ ۴۰ کیلو ولت، جریان ۴۰ میلی آمپر، سرعت روبش ۲ درجه بر دقیقه و گستره زاویه‌ای  $2\theta = 2-70^\circ$ ) در سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور بررسی شدند. در این پژوهش، برای بررسی های زمین‌شیمیایی، ۱۰ نمونه (۹ نمونه کائولن و ۱ نمونه سنگ مادر داسیتی) به روش‌های طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-ES) و طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) برای تعیین مقادیر عناصر اصلی، فرعی، جزئی و خاکی نادر در آزمایشگاه شرکت SGS کشورکانادا تجزیه گردید. در اندازه‌گیری عناصر، مقدار گرم از هر نمونه با بورات لیتیم ترکیب و در اسید نیتریک رقیق شدند. گستره آشکارسازی برای اکسیدها ۰/۰۱ درصد وزنی، برای U، Pr، Eu، Gd، Tb، Dy، Ho، Er، Tm و Lu حدود ۰/۰۵ ppm، برای Cs، Th، La، Ce، Nd، Sm و Yb حدود ۰/۱ ppm، برای Rb حدود ۰/۲ ppm و برای Ta و Co

میان به توسط لطفی [۱۳] بررسی شده است. با وجود بررسی‌های تفصیلی پیرامون نقش کانی‌ها و فرایندهای زمین‌شیمیایی در توزیع عناصر به ویژه عناصر جزئی و خاکی نادر طی فرایندهای کائولینیتی شدن در نقاط مختلف دنیا [۱۴-۱۷]، تاکنون چنین پژوهشی پیرامون این ذخیره انجام نشده است. در این مقاله، اطلاعات به نسبت کاملی از کانی‌شناسی، نقش فرایندهای درون‌زاد و یا برون‌زاد در تشکیل و تکامل ذخیره و عوامل کنترل کننده توزیع، تحرک و غنی‌شدگی عناصر جزئی و خاکی نادر طی فرایندهای کائولینیتی شدن در منطقه آوین ارائه می‌شود.

#### روش بررسی

بررسی‌های ذخیره آوین در دو بخش صحرایی و آزمایشگاهی انجام شد. در بخش صحرایی، پیمایش‌هایی برای بررسی تشکیلات زمین‌شناسی موجود، شناسایی محل‌های رخنمون یافته کائولن، ارتباط ذخیره با سنگ‌های درونگیر و انتخاب محل‌های مناسب جهت نمونه‌گیری انجام گردید. با توجه به یافته‌ها، از ذخیره کائولن و سنگ‌های درونگیر آن نمونه‌گیری شد. بر این اساس، تعداد ۴۵ نمونه سنگی از محل کارگاه‌های استخراجی و رخنمون‌ها جمع آوری گردید.

دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد توسط شرکت یاد شده تعیین گردید. نتایج به دست آمده از تجزیه‌شیمیایی در جدول ۱ ارائه شده است.

حدود ppm ۰/۵ برای Ga و Hf حدود ppm ۱، برای V، Ni، Cu و Zn حدود ppm ۵ و برای Y، Sr، Ba حدود ppm ۱۰ بود. مقدار مواد فرار (LOI) نمونه‌ها بر اساس اختلاف وزن نمونه‌ها پیش و پس از گرمادهی به مدت یک ساعت در

جدول ۱ نتایج تجزیه به روش‌های ICP-ES و ICP-MS و برخی از عامل‌های زمین‌شیمیایی محاسبه شده برای نمونه‌های کائولن و سنگ مادر داسیتی منطقه آوین.

	حد آشکارسازی	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	P-1
						کائولین					Dacite
SiO <sub>2</sub> (wt%)	۰/۰۱	۶۴/۷	۶۹/۹	۶۵/۴	۶۸/۳	۷۴/۰	۷۰/۱	۷۰/۶	۶۸/۴	۶۷/۲	۷۱/۳
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۰/۰۱	۱۷/۴	۱۳/۴	۱۳/۴	۱۶/۶	۱۳/۰	۱۳/۹	۱۶/۲	۱۴/۱	۱۶/۴	۱۴/۱
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۰/۰۱	۱/۴۰	۲/۲۶	۲/۵۶	۰/۸۴	۰/۷۵	۱/۶۷	۱/۴۴	۳/۰۳	۲/۵۰	۰/۸۷
CaO	۰/۰۱	۰/۳۱	۰/۳۰	۱/۳۱	۰/۲۱	۰/۲۸	۰/۲۰	۰/۲۱	۰/۲۲	۰/۲۴	۲/۱۲
MgO	۰/۰۱	۰/۲۲	۰/۲۰	۰/۴۱	۰/۱۲	۰/۲۸	۰/۲۶	۰/۲۱	۰/۳۴	۰/۳۲	۰/۰۶
Na <sub>2</sub> O	۰/۰۱	۰/۲۰	۰/۱۰	۰/۷۰	۰/۲۰	۰/۱۰	۰/۲۰	۰/۱۰	۰/۲۰	۰/۲۰	۴/۶۰
K <sub>2</sub> O	۰/۰۱	۴/۶۲	۰/۴۱	۴/۸۴	۳/۶۱	۰/۲۵	۳/۴۱	۰/۵۰	۳/۹۷	۳/۶۳	۶/۱۹
TiO <sub>2</sub>	۰/۰۱	۰/۴۱	۰/۲۲	۰/۴۸	۰/۲۴	۰/۲۱	۰/۴۷	۰/۳۷	۰/۵۵	۰/۴۰	۰/۲۰
MnO	۰/۰۱	۰/۱۰	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۴	۰/۰۲	۰/۱۰
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	۰/۰۱	۰/۰۵	۰/۰۴	۰/۰۶	۰/۰۶	۰/۰۴	۰/۰۸	۰/۰۲	۰/۰۷	۰/۱۰	۰/۱۰
LOI	-	۹/۹۷	۱۲/۴۸	۱۰/۳۶	۹/۵۷	۱۱/۰۵	۸/۷۸	۱۰/۴۳	۸/۶۰	۸/۴۲	۰/۵۳
مجموع	-	۹۹/۲۸	۹۹/۲۲	۹۹/۵۳	۹۹/۷۶	۹۹/۹۸	۹۹/۰۹	۹۹/۹۹	۹۹/۵۲	۹۹/۴۳	۹۹/۹۷
V (ppm)	۵	۴۰	۱۴	۵۸	۱۸	۱۲	۵۰	۳۸	۶۱	۴۱	۳۰
Co	۰/۵	۱/۹	۰/۸	۳/۷	۲/۱	۰/۹	۷/۴	۳/۸	۴/۴	۳/۱	۱/۶
Ni	۵	۱۱	۶	۱۱	۸	۵	۱۴	۸	۱۶	۱۰	۱۰
Rb	۰/۲	۱۱۹	۲۰/۸	۱۲۹	۹۶/۲	۲۱/۷	۱۰/۱	۲۹/۶	۱۱/۸	۱۱/۴	۱۳/۹
Cs	۰/۱	۱۲/۳	۱۱/۴	۱۳/۳	۱۴/۳	۱۳/۹	۱۴/۸	۱۰/۶	۱۷/۷	۱۶/۶	۶/۸
Ba	۱۰	۷۶۰	۱۷۰	۱۸۸۰	۶۹۰	۲۳۰	۸۰۰	۱۳۰	۸۳۰	۹۰۰	۷۷۰
Sr	۱۰	۸۰	۶۰	۷۲۰	۹۰	۱۰۰	۳۰۰	۴۰	۲۰۰	۲۳۰	۳۰
Ga	۱	۲۰	۱۵	۱۶	۱۹	۱۵	۱۶	۱۷	۱۶	۱۷	۱۴
Th	۰/۱	۲۲	۱۵	۱۶/۳	۲۰/۲	۱۵/۸	۱۶/۲	۱۳/۷	۱۶/۰	۱۷/۷	۱۴/۲
U	۰/۰۵	۶/۶۸	۴/۰۹	۵/۷۳	۵/۷۱	۴/۲۰	۳/۵۱	۴/۳۱	۳/۰۴	۲/۷۵	۴/۰۳
Cu	۵	۶	۶	۵	۵	۵	۲۱	۵	۵	۵	۲۵
Y	۱۰	۲۰	۱۰	۲۰	۲۰	۱۰	۲۰	۱۰	۵	۲۰	۱۰
Zr	۱۰	۱۸۰	۱۱۰	۱۹۰	۱۷۰	۱۱۰	۱۵۰	۱۲۰	۱۶۰	۱۸۰	۱۳۰
Zn	۵	۴۱	۳۴	۱۲	۶	۱۲	۲۵	۱۶	۴۲	۱۰	۵
Ta	۰/۵	۷/۱	۲/۱	۱/۶	۱/۴	۳/۱	۱/۴	۱/۴	۱/۵	۱/۵	۱/۰
Nb	۱۰	۳۰	۲۰	۳۰	۲۰	۲۰	۲۰	۲۰	۳۰	۲۰	۲۰
Hf	۱	۵	۳	۵	۴	۳	۴	۳	۵	۴	۳
La (ppm)	۰/۱	۷۱/۸	۲۹/۷	۴۷/۸	۶۱/۸	۴۵/۰	۵۵/۰	۴۰/۸	۶۳/۷	۶۴/۶	۴۱/۳
Ce	۰/۱	۱۲۸/۰	۵۴/۷	۸۳/۷	۱۰۵/۰	۷۸/۴	۹۴/۰	۷۲/۳	۱۱۵/۰	۱۰۶/۰	۱۱۱/۹
Pr	۰/۰۵	۱۲/۴۰	۵/۹۷	۸/۴۳	۱۰/۵۰	۸/۲۲	۸/۹۹	۷/۱۳	۱۰/۹۰	۱۰/۶۰	۷/۲۵
Nd	۰/۱	۴۰/۷	۱۹/۲	۲۷/۳	۳۴/۱	۲۷/۱	۲۸/۶	۲۱/۶	۳۵/۲	۳۴/۱	۲۳/۹
Sm	۰/۱	۶/۶	۳/۲	۴/۳	۵/۲	۴/۱	۴/۴	۳/۶	۵/۵	۵/۱	۳/۶
Eu	۰/۰۵	۱/۲۲	۰/۶۵	۰/۷۶	۱/۰۲	۰/۷۶	۱/۰۰	۰/۶۹	۱/۱۴	۱/۲۳	۱/۳۹
Gd	۰/۰۵	۴/۱۹	۲/۰۹	۲/۹۰	۳/۳۹	۲/۶۱	۳/۱۶	۲/۲۵	۳/۳۰	۳/۲۶	۲/۳۷
Tb	۰/۰۵	۰/۶۱	۰/۳۳	۰/۴۶	۰/۵۲	۰/۳۷	۰/۵۲	۰/۳۶	۰/۵۲	۰/۴۶	۰/۳۷
Dy	۰/۰۵	۳/۵۱	۱/۸۳	۲/۶۵	۲/۷۶	۲/۱۲	۲/۷۴	۱/۷۶	۲/۸۲	۲/۵۲	۲/۱۳
Ho	۰/۰۵	۰/۷۴	۰/۳۴	۰/۵۸	۰/۵۹	۰/۴۳	۰/۵۸	۰/۴۳	۰/۵۶	۰/۵۳	۰/۴۶
Er	۰/۰۵	۲/۰۶	۱/۰۲	۱/۷۶	۱/۸۵	۱/۱۶	۱/۵۶	۱/۲۴	۱/۶۲	۱/۴۹	۱/۲۲
Tm	۰/۰۵	۰/۲۹	۰/۱۴	۰/۲۵	۰/۲۶	۰/۱۵	۰/۲۶	۰/۱۶	۰/۲۵	۰/۲۲	۰/۲۰
Yb		۲/۰	۱/۰	۱/۹	۱/۹	۱/۱	۱/۶	۱/۱	۱/۵	۱/۶	۱/۴
Lu	۰/۰۵	۰/۶۰	۰/۸۵	۰/۵۹	۰/۴۵	۰/۲۱	۰/۲۸	۰/۱۹	۰/۲۷	۰/۲۵	۰/۲۷
LREE (ppm)	-	۲۶۰/۷۲	۱۱۳/۴۲	۱۷۹/۲۹	۲۱۷/۶۲	۱۶۲/۵۸	۱۹۱/۹۹	۱۴۶/۰۲	۲۳۱/۴۴	۲۲۱/۶۳	۱۹۶/۷۶
HREE (ppm)	-	۴۰/۳۰	۷/۶۰	۱۱/۰۹	۱۱/۷۳	۸/۱۵	۱۰/۷۰	۷/۴۹	۱۰/۸۴	۱۰/۳۳	۸/۲۲
ΣREE (ppm)	-	۳۰۱/۰۲	۱۲۱/۰۲	۱۸۴/۳۸	۲۲۹/۳۴	۱۷۱/۷۳	۲۰۲/۶۹	۱۵۳/۵۱	۲۴۲/۲۸	۲۳۱/۹۶	۲۰۵/۱۸
(LREE/HREE) <sub>N</sub>	-	۳/۶۵	۸/۴۲	۸/۷۶	۱۰/۴۷	۱۱/۲۲	۱۰/۱۲	۱۱/۰۰	۱۲/۰۴	۱۲/۱۰	۱۳/۱۳
(La/Yb) <sub>N</sub>	-	۲۴/۲۶	۲۰/۰۷	۱۷/۰۰	۲۱/۹۸	۲۷/۶۴	۲۳/۲۳	۲۵/۰۶	۲۸/۶۹	۲۷/۲۸	۱۹/۹۳
Eu/Eu*	-	۰/۷۵	۰/۶۴	۰/۷۲	۰/۶۹	۰/۸۰	۰/۷۲	۰/۷۹	۰/۹۰	۰/۷۲	۱/۳۳
Ce/Ce*	-	۱/۰۲	۰/۹۷	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۷	۱/۰۰	۱/۰۰	۱/۰۳	۰/۹۶	۱/۵۳

## زمین‌شناسی ذخیره

دستی آنها با توجه به ریزبلور بودن کانی‌های سازنده وجود ندارد. وجود بلورهای شکل‌دار تا نیمه‌شکل‌دار و به نسبت سالم میکا همراه با دندریته‌های منگنز، حضور بلورهای فلدسپار در برخی از نمونه‌ها و لیمونیتی شدن از مهمترین سیماهای زمین‌شناسی در این ذخیره به شمار می‌آیند.

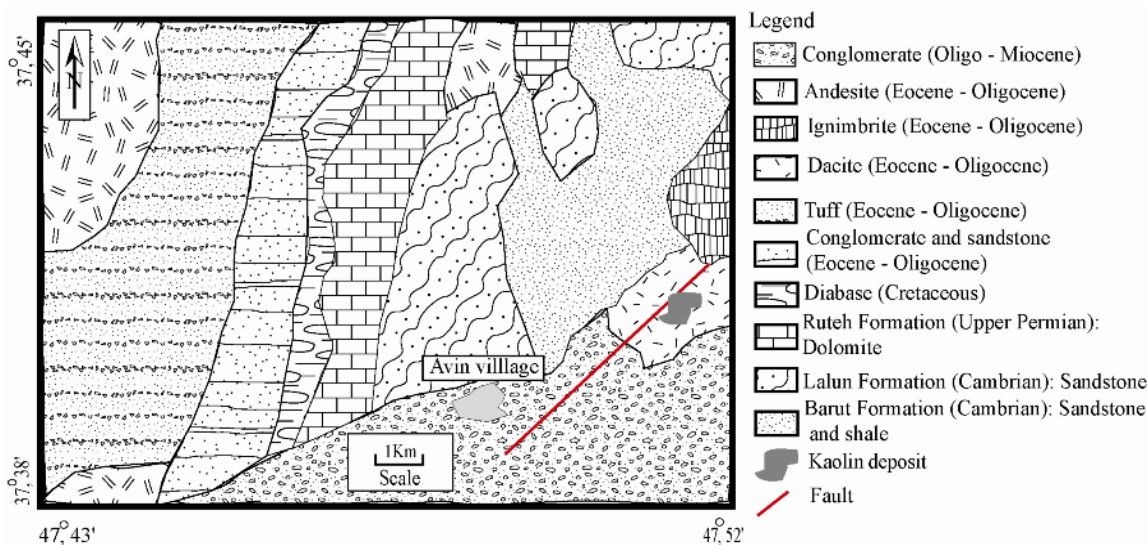
## بحث و بررسی

## سنگ‌نگاری و کانی شناسی

بررسی‌های سنگ‌نگاری نشان می‌دهند که سنگ‌های داسیتی (به عنوان سنگ مادر ذخیره کائولن) دارای بافت پورفیری هستند و درشت بلورهای آن در یک زمینه دانه‌ریز تا شیشه‌ای حضور دارند. درشت بلورها شامل پلاژیوکلاز، اورتوکلاز، بیوتیت و کانی‌های تیره هستند. پلاژیوکلاز فراوان‌ترین درشت بلور در این سنگ‌هاست (شکل ۳ الف) که به صورت بلورهای شکل‌دار تا نیمه شکل‌دار دیده می‌شود. پلاژیوکلازها گاهی در اثر عملکرد فرایندهای دگرسانی کائولینیتی شده و به اگرگات‌های ریزدانه شامل سریسیت، کوارتز و کائولینیت تبدیل شده‌اند. زمینه دانه ریز این سنگ‌ها را پلاژیوکلاز، اورتوکلاز، کوارتز، بیوتیت، زیرکن، آپاتیت و کانی‌های تیره تشکیل می‌دهند. کلسیت به عنوان کانی ثانویه در اثر دگرسانی پلاژیوکلازها (شکل ۳ ب) تشکیل شده است. در این سنگ‌ها، بیوتیت‌هایی که در زمینه دیده می‌شوند، اغلب دچار دگرسانی شده‌اند (شکل ۳ پ). کوارتز در زمینه سنگ به صورت پراکنده توزیع شده است (شکل ۳ ت).

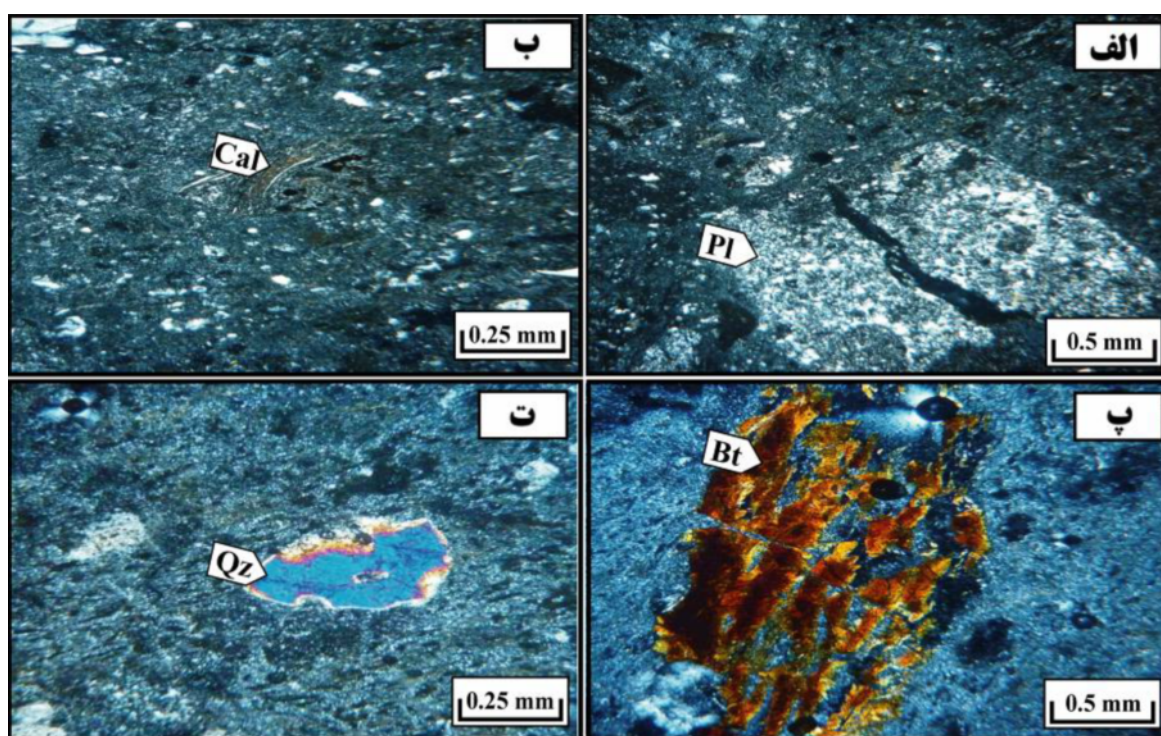
مهمترین واحدهای سنگی ذخیره مورد بررسی به ترتیب از قدیم به جدید شامل سازندهای ماسه‌سنگی و شیلی باروت (کامبرین)، ماسه‌سنگی لالون (کامبرین)، دولومیتی روته (پرمین پسین)، دیابازی (کرتاسه)، کنگلومرای، ماسه‌سنگی، توفی، داسیتی، ایگنمبرایتی و آندزیتی ائوسن-الیگوسن و واحد کنگلومرای الیگوسن-میوسن هستند (شکل ۲). بازدیدهای صحرایی نشان می‌دهند که سنگ‌های آذرین داسیتی ائوسن - الیگوسن در این منطقه توسط محلول‌های دگرسان کننده به شدت کائولینیتی شده و با تشکیل ذخیره‌ای از کائولن همراه شده‌اند.

سنگ‌های داسیتی که سنگ درونگیر این ذخیره محسوب می‌شوند، دارای رنگ خاکستری روشن بوده و در نمونه دستی دارای بافت شاخص پورفیری در یک زمینه بسیار دانه‌ریز همراه با درشت بلورهای سفید از جنس فلدسپار و میکا هستند. تغییرات شدید در رنگ ماده معدنی از مهمترین ویژگی‌های زمین‌شناسی این ذخیره به شمار می‌رود. گسترش ذخیره در کنار یک گسل اشاره به این دارد که شرایط زمین‌ساختی منطقه امکان ورود محلول‌های دگرسان کننده را فراهم نموده و باعث رخداد فرآیند کائولینیتی‌شدن شده است. وجود چهار رنگ متفاوت سفید، زرد، خاکستری و صورتی می‌تواند دلیلی خلوص متفاوت کانی کائولینیت در بخش‌های مختلف ذخیره باشد. بررسی‌های صحرایی آشکار نموده‌اند که کائولن‌ها در کل سختی پایینی داشته و امکان تشخیص کانی‌ها در نمونه‌های



شکل ۲ نقشه زمین‌شناسی منطقه آوین و موقعیت ذخیره کائولن در آن (برگرفته از مرجع [۱۲] با اندکی تغییرات).





شکل ۳ تصاویر میکروسکوپی از سنگ‌های آذرین داسیتی منطقه آوین: (الف) پلاژیوکلاز دگرسان شده در یک زمینه شیشه‌ای، (ب) حضور کانی کلسیت در یک زمینه شیشه‌ای، (پ) بیوتیت دگرسان شده در یک زمینه شیشه‌ای و (ت) حضور کوارتز در یک زمینه شیشه‌ای. تصاویر در نور قطبیده متقاطع xpl گرفته شده‌اند. نشانه‌های اختصاری بکار رفته برای کانی‌ها (Qz = کوارتز، pl = پلاژیوکلاز، Bt = بیوتیت و Cal = کلسیت) برگرفته از مرجع [۱۸] هستند.

### بررسی های زمین شیمیایی

#### تعیین فرایندهای مسئول کائولینیتی شدن

مقدار  $TiO_2$  نمونه‌های کائولن نخستین عامل زمین‌شیمیایی است که در این پژوهش برای تعیین نوع محلول‌های اثر گذار در گسترش ذخیره آوین استفاده شد. مقدار  $TiO_2$  کمتر و بیشتر از ۱ به ترتیب مربوط به ذخایر کائولن در ارتباط با فرایندهای درونزاد و برونزاد است [۱۹]. با توجه به مقادیر  $TiO_2$  کمتر از ۱ درصد وزنی (۰/۲۱ تا ۰/۵۵ درصد وزنی) در همه نمونه‌های مورد بررسی (جدول ۱)، می‌توان گفت که ذخیره کائولن آوین در اثر عملکرد محلول‌های درونزاد بر سنگ‌های داسیتی ایجاد شده است.

نتایج برآمده از طیف‌های XRD نشان می‌دهند که ذخیره کائولن آوین از کانی‌های کائولینیت، کوارتز، کریستوبالیت، مسکوویت-ایلیت، روتیل، گوتیت و اورتوکلاز تشکیل شده است (جدول ۲). کائولینیت تنها کانی است که در هر چهار نمونه مورد بررسی به عنوان فاز کانیایی اصلی حضور دارد. کوارتز در دو نمونه و آن هم به عنوان فاز اصلی شناسایی شده است. اورتوکلاز در این ذخیره به دو صورت فاز کانیایی اصلی و یا فرعی دیده می‌شود. کریستوبالیت و گوتیت به عنوان فاز کانیایی فرعی و مسکوویت-ایلیت و روتیل به عنوان فاز کانیایی جزئی در نمونه‌های کائولینی شده آوین حضور دارند.

جدول ۲ نتایج برآمده از پراش پرتو X (XRD) نمونه‌های کائولن مورد بررسی از منطقه آوین.

شماره نمونه	فازهای اصلی	فازهای فرعی	فازهای جزئی
S-2	کائولینیت	کریستوبالیت	مسکوویت-ایلیت
S-4	کائولینیت، کوارتز، اورتوکلاز	-	مسکوویت-ایلیت، روتیل
S-6	کوارتز، کائولینیت	اورتوکلاز	مسکوویت-ایلیت، روتیل
S-9	کائولینیت، کوارتز، اورتوکلاز	گوتیت	مسکوویت-ایلیت

عناصر جزئی و خاکی نادر طی فرایندهای دگرسانی و چگونگی تغییرات شیمیایی آنها، از روش زمین‌شیمی عنصر کم‌تحرك [۲۳] استفاده شد. بررسی تجزیه‌های شیمیایی نشان می‌دهد که در این ذخیره، Al کمترین تغییرپذیری را نسبت به سایر عناصر کم‌تحرك چون Th, Nb, Ti, Zr و Hf داراست. از اینرو، در این پژوهش، Al به عنوان عنصر شاخص کم‌تحرك برای محاسبه تغییرات جرم عناصر انتخاب و تغییرات جرم عناصر جزئی و خاکی نادر E، از رابطه زیر محاسبه شد [۲۳]:

$$\Delta M(\%) = [(E_{\text{Kaolin}}/Al_{\text{Kaolin}})/(E_{\text{Dacite}}/Al_{\text{Dacite}}) - 1] \times 100$$

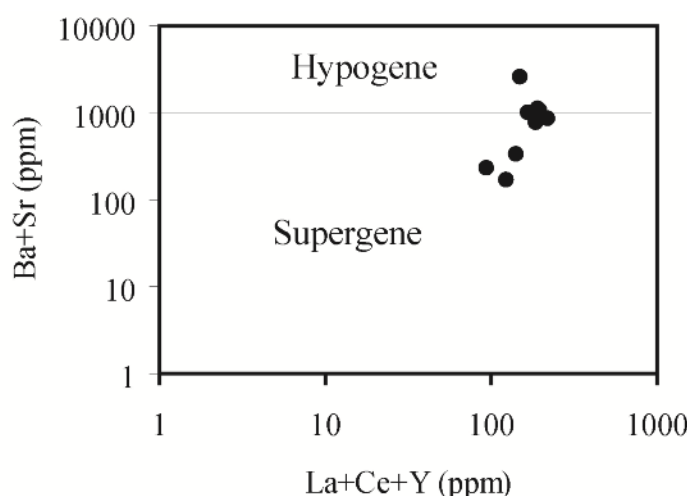
افزون بر محاسبه تغییرات جرم، برای تجزیه و تحلیل‌های زمین‌شیمیایی ضرایب همبستگی پیرسون بین عناصر موجود در نمونه‌های کائولن محاسبه گردید. تغییرات جرم عناصر جزئی و خاکی نادر در جدول ۳ و ضرایب همبستگی بین عناصر در جدول‌های ۴ و ۵ ارائه شده است. همچنین، تغییرات جرم عناصر جزئی و خاکی نادر به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ رسم شده‌اند.

بر اساس نتایج بدست آمده از این محاسبات، عناصر جزئی چون V, Ni, Co, Ba, Th, U, Zr, Nb و Hf هر دو فرآیند شستشو و تثبیت را تجربه کرده‌اند. این در حالی است که عناصری چون Cs, Sr, Ga, Y, Zn و Ta دچار غنی‌شدگی شده و عناصری مانند Rb و Cu طی کائولینیتی‌شدن سنگ‌های داسیتی به طور بخشی از سامانه خارج شده‌اند (شکل ۵). از عناصر خاکی نادر، به جز Eu که دچار تهی‌شدگی شده است، بقیه لانتانیدها دو روند شستشو و غنی‌شدگی را طی تشکیل ذخیره تجربه نموده‌اند (شکل ۶).

مقادیر Ba+Sr و Ce+Y+La دومین عامل زمین‌شیمیایی است که در این پژوهش از آن برای مشخص نمودن ماهیت درونزاد و یا برونزاد ذخیره کائولن آوین بهره گرفته شد. مقادیر Ba+Sr بیشتر و کمتر از ۱۰۰۰ ppm به ترتیب مربوط به ذخایر کائولن درونزاد و برونزاد و مقادیر Ce+Y+La بیشتر و کمتر از ۱۰۰ ppm به ترتیب در ارتباط با ذخایر کائولن برونزاد و درونزاد است [۲۰]. مقادیر Ba+Sr و Ce+Y+La در نمونه‌های کائولن مورد بررسی به ترتیب گستره تغییراتی از ۲۳۰ تا ۲۶۰۰ ppm و ۹۴/۴ تا ۲۱۹/۸ ppm را نشان می‌دهند. با توجه به این مقادیر و رسم یافته‌های زمین‌شیمیایی نمونه‌های کائولن مورد بررسی در نمودار دو متغیره Ce+Y+La نسبت به Ba+Sr (شکل ۴)، برداشت می‌شود که هر دو فرآیند درونزاد و برونزاد در تشکیل و گسترش ذخیره آوین نقش داشته‌اند. از این رو می‌توان چنین تصور کرد که ذخیره کائولن آوین برآمده از دگرسانی درونزاد سنگ‌های داسیتی بوده که سپس توسط فرآیندهای برونزاد دستخوش تغییر شده است.

#### زمین‌شیمی تغییرات جرم

تاکنون روش‌های متعددی برای محاسبه تغییرات جرم عناصر طی گسترش فرآیندهای دگرسانی ارائه شده است که از جمله آنها می‌توان به روش عامل حجم [۲۱]، روش هم غلظت [۲۲] و روش عنصر کم‌تحرك [۲۳] اشاره نمود. در این پژوهش، با توجه به مشخص بودن سنگ آذرین داسیتی به عنوان سنگ مادر ذخیره، برای دستیابی به فرآیندهای زمین‌شیمیایی درگیر در تشکیل و گسترش کائولن آوین و نیز شناسایی نقش و رفتار



شکل ۴ نمودار دو متغیره Ce+Y+La نسبت به Ba+Sr و موقعیت نمونه‌های کائولن آوین در آن [۲۰].

جدول ۳ تغییرات جرم عناصر جزئی و خاکی نادر طی کائولینیتی شدن سنگ‌های داسیتی منطقه آوین با فرض Al به عنوان عنصر شاخص کم‌تحرک.

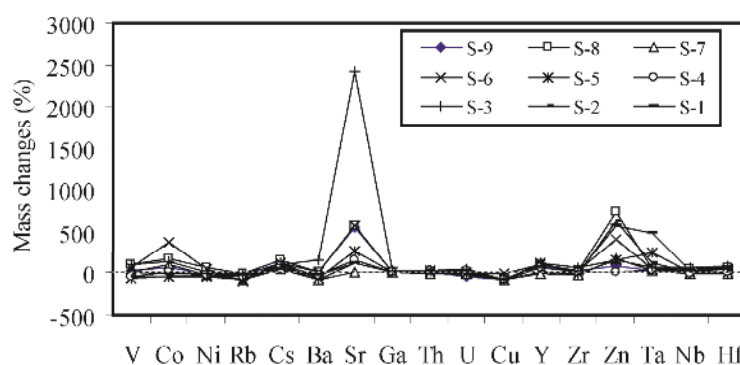
	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9
V	۸۰۵	-۵۰/۹۰	۱۰۳/۴۳	-۴۹/۰۴	-۵۶/۶۲	۶۹/۰۶	۱۰/۲۵	۱۰۳/۳۳	۱۷/۵۰
Co	-۳/۷۷	-۴۷/۳۹	۱۴۳/۳۳	۱۱/۴۸	-۳۸/۹۹	۳۶۹/۱۵	۱۰۶/۷۱	۱۷۵/۰۰	۶۶/۵۸
Ni	-۱۰/۸۶	-۳۶/۸۷	۱۵/۷۵	-۳۲/۰۵	-۴۵/۷۷	۴۲/۰۱	-۳۰/۳۷	۶۰/۰۰	-۱۴/۰۲
Rb	-۳۰/۶۳	-۸۴/۲۵	-۲/۳۵	-۴۱/۲۱	-۸۲/۰۷	-۹۹/۲۰	-۸۱/۴۷	-۱۵/۱۱	-۲۹/۴۹
Cs	۴۶/۵۸	۷۶/۴۰	۱۰۵/۸۱	۷۸/۶۲	۱۲۱/۷۱	۱۲۰/۷۸	۳۵/۶۸	۱۶۰/۲۹	۱۰۹/۸۸
Ba	-۲۰/۰۲	-۷۶/۷۷	۱۵۶/۹۱	-۲۳/۸۹	-۶۷/۶۰	۵/۳۹	-۸۵/۳۱	۷/۷۹	۰/۴۹
Sr	۱۱۶/۰۹	۱۱۰/۴۵	۲۴۲/۵۳۷	۱۵۴/۸۲	۲۶۱/۵۴	۵۷۶/۲۶	۱۶/۰۵	۵۶۶/۶۷	۵۵۹/۱۵
Ga	۱۵/۷۶	۱۲/۷۴	۲۰/۲۶	۱۵/۲۸	۱۶/۲۱	۱۵/۹۳	۵/۶۹	۱۴/۲۹	۴/۴۰
Th	۲۵/۵۵	۱۱/۱۵	۲۰/۷۹	۲۰/۸۳	۲۰/۶۸	۱۵/۷۳	-۱۶/۰۳	۱۲/۶۸	۷/۱۷
U	۳۴/۳۲	۶/۷۹	۴۹/۶۱	۲۰/۳۵	۱۳/۰۴	-۱۱/۶۵	-۶/۸۲	-۲۴/۵۷	-۴۱/۳۳
Cu	-۸۰/۵۵	-۷۴/۷۵	-۷۸/۹۶	-۸۳/۰۱	-۷۸/۳۱	-۱۴/۷۹	-۸۲/۵۹	-۸۰/۰۰	-۸۲/۸۰
Y	۶۲/۰۷	۵/۲۲	۱۱۰/۴۵	۶۹/۸۸	۱۱۶/۹۲	۱۰۲/۸۸	-۱۲/۹۶	۱۰۰/۰۰	۷۱/۹۵
Zr	۱۲/۲۰	-۱۰/۹۶	۵۳/۷۹	۱۱/۰۸	-۸/۲۲	۱۷/۰۴	-۱۹/۶۶	۲۳/۰۸	۱۹/۰۴
Zn	۵۶۴/۴۸	۶۱۵/۵۲	۱۵۲/۵۴	۱/۹۳	۱۶۰/۳۱	۴۰۷/۱۹	۱۷۸/۵۲	۷۴۰/۰۰	۷۱/۹۵
Ta	۴۷۵/۳۴	۱۲۰/۹۷	۸۵/۳۶	۱۸/۹۲	۲۳۶/۲۳	۴۲/۰۱	۲۱/۸۵	۵۰/۰۰	۲۸/۹۶
Nb	۲۰/۵۵	۵/۲۲	۵۷/۸۴	-۱۵/۰۶	۸/۴۶	۱/۴۴	-۱۲/۹۶	۵۰/۰۰	-۱۴/۰۲
Hf	۳۵/۰۶	۵/۲۲	۷۵/۳۷	۱۳/۲۵	۸/۴۶	۳۵/۲۵	-۱۲/۹۶	۶۶/۶۷	۱۴/۶۳
La	۴۰/۸۸	-۲۴/۳۳	۲۱/۷۸	۲۷/۱۰	۱۸/۱۸	۳۵/۰۹	-۱۴/۰۲	۵۴/۲۴	۳۴/۴۸
Ce	-۷/۳۱	-۴۸/۵۶	-۲۱/۲۹	-۲۰/۳۰	-۲۴/۰۱	-۱۴/۷۹	-۴۳/۸۴	۲/۷۷	-۱۸/۵۶
Pr	۳۸/۶۰	-۱۳/۳۵	۲۲/۳۵	۲۳/۰۲	۲۲/۹۹	۲۵/۷۸	-۱۴/۴۰	۵۰/۳۴	۲۵/۷۰
Nd	۳۸/۰۰	-۱۵/۴۷	۲۰/۱۹	۲۱/۱۹	۲۲/۹۸	۲۱/۳۹	-۲۱/۳۴	۴۷/۲۸	۲۲/۶۷
Sm	۴۸/۵۶	-۶/۴۷	۲۵/۶۸	۲۲/۶۹	۲۳/۵۳	۲۳/۹۸	-۱۲/۹۶	۵۲/۷۸	۲۱/۸۰
Eu	-۲۴/۵۳	-۴۷/۷۹	-۲۸/۹۵	-۳۳/۸۶	-۳۷/۰۸	-۲۲/۵۷	-۵۴/۱۶	-۱۲/۹۸	-۱۹/۲۷
Gd	۴۳/۲۶	-۷/۲۱	۲۸/۷۵	۲۳/۵۰	۱۹/۴۴	۳۵/۲۵	-۱۷/۳۷	۳۹/۲۴	۱۸/۲۶
Tb	۳۳/۶۰	-۶/۲۵	۳۰/۸۲	۱۹/۳۷	۸/۴۶	۴۲/۵۶	-۱۵/۳۲	۴۰/۵۴	۶/۸۹
Dy	۳۳/۵۴	-۹/۶۰	۳۰/۹۱	۱۰/۰۶	۷/۹۵	۳۰/۴۹	-۲۸/۰۸	۳۲/۳۹	۱/۷۲
Ho	۳۰/۳۶	-۲۲/۲۳	۳۲/۶۷	۸/۹۴	۱/۳۹	۲۷/۹۰	-۱۸/۶۴	۲۱/۷۴	-۰/۹۴
Er	۳۶/۸۳	-۱۲/۰۳	۵۱/۸۰	۲۸/۸۰	۳/۱۳	۲۹/۷۱	-۱۱/۵۴	۳۲/۷۹	۵/۰۰
Tm	۱۷/۵۰	-۲۶/۳۴	۳۱/۵۳	۱۰/۴۲	-۱۸/۶۵	۳۱/۸۷	-۳۰/۳۷	۲۵/۰۰	-۵/۴۳
Yb	۱۵/۲۶	-۲۴/۸۴	۴۲/۸۰	۱۵/۲۸	-۱۴/۷۸	۱۵/۹۳	-۳۱/۶۱	۷/۱۴	-۱/۷۴
Lu	۱۰۷/۰۹	۲۳۱/۲۶	۱۲۹/۹۳	۴۱/۵۷	-۱۵/۶۴	۵/۲۰	-۳۸/۷۵	۰/۰۰	-۲۰/۳۹

جدول ۴ ضرایب همبستگی پیرسون بین عناصر اصلی، فرعی و جزئی در نمونه‌های کائولن مورد بررسی از منطقه آوین.

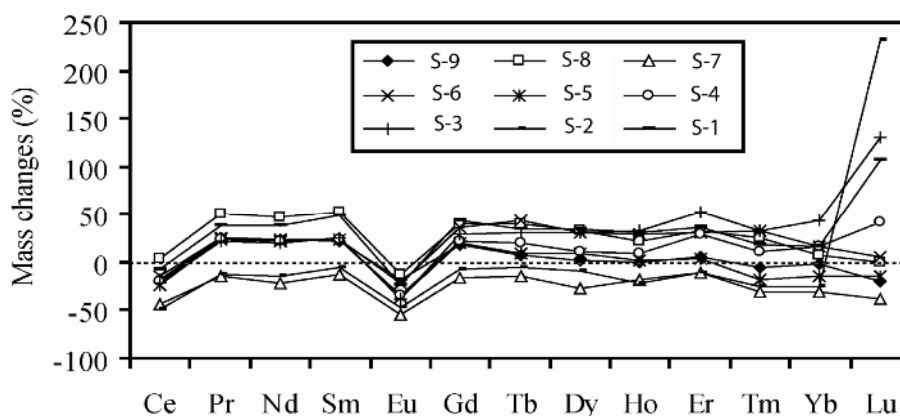
	Si	Al	Fe	Ca	K	Ti	Mn	P	Rb	Cs	Ba	Ga	U	Cu	Y	Zn
Si	۱/۰۰															
Al	-۰/۵۰	۱/۰۰														
Fe	-۰/۴۹	-۰/۱۷	۱/۰۰													
Ca	-۰/۴۹	-۰/۳۰	۰/۳۸	۱/۰۰												
K	-۰/۴۹	۰/۰۵	۰/۱۳	۰/۲۲	۱/۰۰											
Ti	-۰/۵۷	۰/۰۹	۰/۷۱	۰/۳۴	۰/۲۸	۱/۰۰										
Mn	۰/۰۶	-۰/۲۰	۰/۴۵	-۰/۳۱	۰/۲۸	۰/۵۵	۱/۰۰									
P	-۰/۳۷	۰/۰۷	۰/۴۵	۱/۰۰	۰/۷۴	۰/۴۶	۰/۴۲	۱/۰۰								
Rb	-۰/۸۳	۰/۴۱	۰/۴۳	۰/۴۱	۰/۷۹	۰/۴۸	۰/۲۶	۰/۴۳	۱/۰۰							
Cs	-۰/۱۰	-۰/۰۹	۰/۴۳	-۰/۱۴	۰/۶۵	۰/۴۶	۰/۸۱	۰/۸۲	۰/۴۳	۱/۰۰						
Ba	-۰/۷۰	-۰/۰۸	۰/۴۷	۰/۸۰	۰/۸۸	۰/۶۲	۰/۰۵	۰/۵۳	۰/۷۰	۰/۳۶	۱/۰۰					
Ga	-۰/۶۰	۰/۹۱	-۰/۳۴	-۰/۱۷	۰/۳۸	۰/۰۶	-۰/۲۴	۰/۰۵	۰/۵۱	-۰/۱۰	۰/۱۱	۱/۰۰				
U	-۰/۴۶	۰/۳۴	-۰/۴۴	۰/۴۰	۰/۰۹	-۰/۱۸	-۰/۶۸	-۰/۴۲	۰/۳۱	-۰/۵۴	۰/۲۵	۰/۶۳	۱/۰۰			
Cu	۰/۵۳	-۰/۴۰	-۰/۲۱	-۰/۱۰	۰/۹۹	۰/۶۹	۰/۹۹	۰/۹۷	-۰/۵۸	۰/۹۷	۰/۵۵	-۰/۳۳	-۰/۶۴	۱/۰۰		
Y	-۰/۷۳	۰/۳۳	۰/۳۲	۰/۲۱	۰/۹۷	۰/۶۴	۰/۳۳	۰/۷۷	۰/۷۲	۰/۶۲	۰/۷۵	۰/۴۹	۰/۱۴	۰/۵۰	۱/۰۰	
Zn	-۰/۲۲	-۰/۰۵	۰/۳۸	-۰/۲۲	-۰/۰۸	۰/۳۷	۰/۶۰	-۰/۰۸	۰/۰۶	۰/۰۲	-۰/۱۴	۰/۰۴	-۰/۰۲	-۰/۹۰	۰/۰۷	۱/۰۰

جدول ۵ ضرایب همبستگی پیرسون بین برخی عناصر خاکی نادر در نمونه‌های کائولن منطقه آوین.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	۱/۰۰													
Ce	۰/۹۹	۱/۰۰												
Pr	۰/۹۹	۰/۹۹	۱/۰۰											
Nd	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹	۱/۰۰										
Sm	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۹	۱/۰۰									
Eu	۰/۹۶	۰/۹۶	۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۹	۱/۰۰								
Gd	۰/۹۵	۰/۹۵	۰/۹۴	۰/۹۴	۰/۹۲	۰/۹۰	۱/۰۰							
Tb	۰/۹۵	۰/۹۵	۰/۹۶	۰/۹۷	۰/۹۷	۰/۹۷	۰/۸۹	۱/۰۰						
Dt	۰/۹۱	۰/۹۱	۰/۹۳	۰/۹۱	۰/۹۰	۰/۹۱	۰/۸۳	۰/۹۶	۱/۰۰					
Ho	۰/۸۸	۰/۸۸	۰/۹۱	۰/۹۰	۰/۹۱	۰/۹۲	۰/۸۰	۰/۹۷	۰/۹۸	۱/۰۰				
Er	۰/۸۷	۰/۸۷	۰/۸۹	۰/۸۸	۰/۸۷	۰/۸۹	۰/۷۵	۰/۹۵	۰/۹۷	۰/۹۷	۱/۰۰			
Tm	۰/۸۳	۰/۸۳	۰/۸۴	۰/۸۴	۰/۸۳	۰/۸۵	۰/۶۸	۰/۹۰	۰/۹۳	۰/۹۳	۰/۹۷	۱/۰۰		
Yb	۰/۸۴	۰/۸۴	۰/۸۵	۰/۸۲	۰/۸۲	۰/۸۲	۰/۷۵	۰/۹۰	۰/۹۷	۰/۹۷	۰/۹۵	۰/۹۶	۱/۰۰	
Lu	۰/۷۷	۰/۷۷	۰/۷۶	۰/۷۷	۰/۷۷	۰/۷۷	۰/۶۵	۰/۸۵	۰/۸۸	۰/۸۸	۰/۹۲	۰/۹۷	۰/۹۴	۱/۰۰



شکل ۵ تغییرات جرم عناصر جزئی طی فرآیندهای کائولینیتی شدن سنگ‌های آذرین داسیتی منطقه آوین.



شکل ۶ تغییرات جرم عناصر خاکی نادر طی فرآیندهای کائولینیتی شدن سنگ‌های آذرین داسیتی منطقه آوین.

که Rb و Mn شستشو نشده به ترتیب توسط مسکوویت-ایلیت و اکسیدهای منگنز کنترل شده‌اند. همبستگی مثبت متوسط بین Mn و Zn ( $r = 0.60$ ) (جدول ۴) بیانگر نقش ارزنده اکسیدهای منگنز در تثبیت Zn طی گسترش فرآیندهای کائولینیتی شدن است. اکسیدهای منگنز می‌توانند عناصری چون Cu و Zn را در سطوح بین لایه‌ای خود تثبیت کنند

عوامل کنترل کننده تحرک، توزیع و غنی‌شدگی عناصر جزئی و خاکی نادر طی کائولینیتی شدن

با توجه به ترکیب کانی‌شناسی سنگ‌های داسیتی و ذخیره کائولن، تهی‌شدگی بخشی Rb و Cu به ترتیب به دلیل شکسته شدن فلدسپارها و کانی‌های فرومنیزین طی فرایندهای دگرسانی رخ داده است [۲۴، ۲۵]. ضرایب همبستگی مثبت قوی K-Rb ( $r = 0.79$ ) و Mn-Cu ( $r = 0.99$ ) آشکار می‌کنند



ترجیحی نسبت به سایر REE در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد با خود حمل کنند [۳۳، ۳۴].

#### الگوی توزیع عناصر خاکی نادر و تغییرات نسبت‌های لانتانیدی

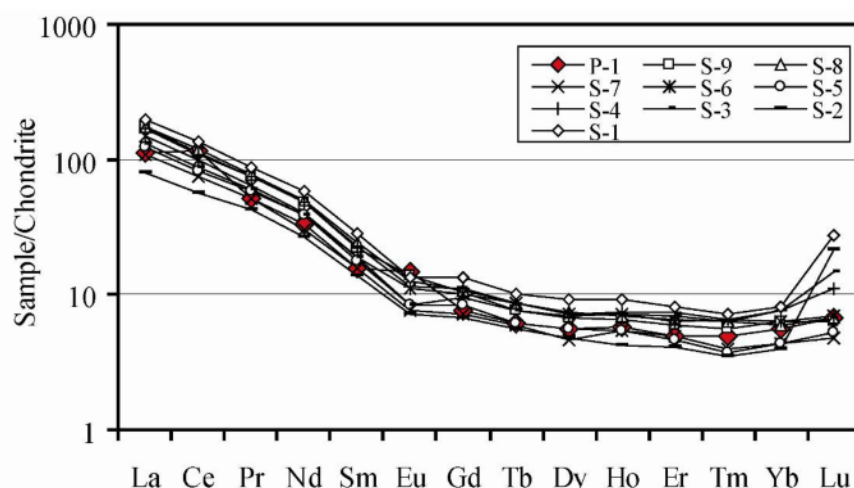
الگوی توزیع عناصر خاکی نادر به‌نجار شده به کندریت [۳۵] در نمونه‌های کائولن مورد بررسی نشانگر جدایش و غنی‌شدگی عناصر خاکی نادر سبک (LREE) نسبت به عناصر خاکی نادر سنگین (HREE) در طی گسترش فرآیندهای دگرسانی است (شکل ۷). این نوع الگوی جدایش و غنی‌شدگی در ذخایری دیده می‌شود که آثار فرآیندهای جذب سطحی و روبش در توزیع و تمرکز REE بسیار برجسته هستند [۳۶]. افزون بر این، این نمودار نشان می‌دهد که الگوی توزیع REE در سنگ مادر داسیتی تا حدی در شکل‌گیری نمونه‌های کائولینیتی شده حفظ شده است. تنها اختلاف آشکار در این الگو به بی-هنجاری‌های Eu و Ce مربوط می‌شود که در نمونه‌های کائولینیتی شده کم و بیش نسبت به سنگ آذرین داسیتی منفی‌تر است.

ضرایب همبستگی بین عناصر نشان می‌دهند که همبستگی‌های درونی مثبت قوی بین LREE (La تا Eu) ( $r = 0.77 - 0.99$ ) نسبت به HREE (Gd تا Lu) ( $r = 0.65 - 0.85$ ) وجود دارد (جدول ۵). نسبت‌های  $(La/Yb)_N$  و  $(LREE/HREE)_N$  در نمونه‌های ذخیره کائولن جاییکه به کندریت [۳۵] به‌نجار شده‌اند، به ترتیب گستره تغییراتی از ۱۷/۰۰ تا ۲۸/۶۹ و ۳/۶۵ تا ۱۲/۱۰ را نشان می‌دهند. مقادیر این نسبت‌ها در داسیت به ترتیب ۱۹/۹۳ و ۱۳/۱۳ است (جدول ۱). مقایسه این نسبت‌ها آشکار می‌کنند که مقادیر  $(La/Yb)_N$  هر دو روند افزایشی و کاهشی و مقادیر  $(LREE/HREE)_N$  روند کاهشی را در نمونه‌های کائولینیتی شده نسبت به سنگ مادر داسیتی داشته‌اند. به عبارت دیگر، این تغییرات بیانگر جدایش LREE از HREE طی گسترش فرآیندهای کائولینیتی‌شدن هستند. معمولاً جدایش LREEs از HREEs طی گسترش فرآیندهای دگرسانی اغلب تابعی از شرایط pH محیط است. در pHهای اسیدی، LREE و در pHهای قلیایی، HREE دچار تحرک می‌شوند [۳۱]. از اینرو، روندهای کاهشی برای  $(La/Yb)_N$  و  $(LREE/HREE)_N$  می‌توانند مربوط به عملکرد سیال‌های دگرسان کننده درون‌زاد (با ماهیت pH پایین) و روند افزایشی برای  $(La/Yb)_N$  می‌تواند به دلیل کاهش دما و پیرو آن افزایش pH سیال‌های دگرسان کننده و ناپایدار شدن کمپلکس‌های دربردارنده LREE رخ داده باشند [۳۱].

[۲۶]. وجود ضرایب همبستگی مثبت متوسط K-Cs ( $r = 0.65$ ) و مثبت قوی K-Y ( $r = 0.97$ ) (جدول ۴) اشاره به نقش کنترلی مهم مسکوویت-ایلیت در تمرکز Cs و Ta در ذخیره دارد. افزایش جرم بسیار Sr دلیل محکمی بر عملکرد فرآیندهای درون‌زاد در شکل‌گیری ذخیره مورد بررسی است [۲۷]. افزون بر این، همبستگی‌های مثبت قوی Al-Ga ( $r = 0.91$ ) و Ti-Ta ( $r = 0.84$ ) نشان می‌دهند که کانی‌های کائولینیت برآمده از فرآیند جذب سطحی و روتیل به عنوان کانی تازه تشکیل شده به ترتیب نقش ارزنده‌ای در تثبیت Ga و Ta در این ذخیره داشته‌اند.

عناصر جزئی چون Th، Nb، Hf و Zr که به طور معمول در فرآیندهای دگرسانی بی‌تحرک هستند [۲۸]، طی تشکیل ذخیره آوین دستخوش هر دو فرآیند شستشو و غنی‌شدگی شده‌اند (شکل ۵). به نظر می‌رسد که این رفتار غیرعادی با شرایط محیط تشکیل ذخیره در ارتباط باشد. عواملی چون تغییر در شیمی محلول‌های مسؤل دگرسانی، تغییر در مقدار سیال نسبت به سنگ و اختلاف در میزان دسترسی به یون‌های کمپلکس‌ساز می‌توانند سبب ایجاد چنین رفتارهای غیرعادی برای این عناصر جزئی شوند [۲۹]. وجود دو روند کاهشی و افزایشی برای U در طی کائولینیتی‌شدن سنگ‌های داسیتی اشاره ضمنی به تغییر شرایط پتانسیل اکسایش-کاهش محیط طی شکل‌گیری ذخیره مورد بررسی دارد. رفتار دوگانه افزایشی و کاهشی برای عناصری چون V، Ni و Co می‌تواند به تغییرات pH محلول‌های مسؤل دگرسانی وابسته باشد. این عناصر از محیط‌های با pH پایین شسته شده و در محیط‌های با pH بالا ترسیب می‌شوند [۳۰]. تهی‌شدگی Ba دگرسانی کانی‌های فلدسپار طی تشکیل ذخیره را نشان می‌دهد. غنی‌شدگی این عنصر می‌تواند در ارتباط با حضور مسکوویت-ایلیت در ذخیره باشد. شاهد این ادعا همبستگی مثبت قوی بین K و Ba ( $r = 0.88$ ) است.

بررسی‌های انجام شده نشان داده‌اند که pHهای پایین و بالا به ترتیب باعث شستشو و ترسیب عناصر خاکی نادر (REE) در سامانه‌های دگرسانی می‌شوند [۳۱]. با توجه به وجود دو روند کاهشی و افزایشی برای لانتانیدها به جز Eu (شکل ۶)، می‌توان گفت که تغییرات pH محلول‌های مسؤل کائولینیتی‌شدن نقش مهمی در توزیع لانتانیدها در ذخیره مورد بررسی داشته‌اند. شستشوی بخشی Eu در همه نمونه‌های مورد بررسی می‌تواند در ارتباط با افزایش گریزندگی اکسیژن سامانه گرمایی درگیر باشد، زیرا در این شرایط انتقال Eu در محلول بسیار راحت‌تر صورت می‌گیرد [۳۲]. افزون بر این، به نظر می‌رسد که سیال‌های گرمایی توانسته‌اند Eu را به طور



شکل ۷ الگوی توزیع عناصر خاکی نادر بهنجار شده به کندریت [۳۵] در نمونه‌های کائولن مورد بررسی و سنگ مادر داسیتی.

#### تفسیر رخداد بی‌هنجاری‌های Eu و Ce

در این پژوهش، برای محاسبه میزان ناهنجاری‌های Eu و Ce در نمونه‌های کائولن و سنگ مادر داسیتی به ترتیب از روابط زیر استفاده شد [۳۵]:

$$Eu/Eu^* = Eu_N / [(Sm \times Gd)^{0.5}] \quad (1)$$

$$Ce/Ce^* = Ce_N / [(La \times Pr)^{0.5}] \quad (2)$$

در این جا، حرف N بهنجار شدن عناصر Eu, Sm, Gd, Ce, La و Pr به کندریت [۳۵] را نشان می‌دهد. بر این اساس، میزان بی‌هنجاری‌های Eu و Ce در نمونه‌های کائولن آوین به ترتیب از ۰/۶۴ تا ۰/۹۰ و ۰/۹۶ تا ۱/۰۳ در تغییر هستند. میزان این دو بی‌هنجاری در سنگ مادر داسیتی به ترتیب ۱/۳۳ و ۱/۵۳ است (جدول ۱). مقایسه این مقادیر آشکار می‌کند که پیشرفت فرآیند کائولینیتی‌شدن در آوین با کاهش قابل ملاحظه بی‌هنجاری‌های Eu و Ce، به ویژه Eu، همراه بوده است. کاهش مقادیر بی‌هنجاری Eu نشان می‌دهد که تخریب کانی‌های پلاژیوکلاز طی فعالیت‌های گرمایی به شدت اسیدی، عامل اصلی پیشرفت فرآیند کائولینیتی‌شدن طی شکل‌گیری ذخیره آوین بوده است [۲۷]. همچنین، با توجه به روند کاهشی بی‌هنجاری Ce می‌توان چنین فرض کرد که محلول‌های گرمایی با ماهیت اکسایشی-اسیدی عامل اصلی شکل‌گیری ذخیره مورد بررسی بوده‌اند [۲۹]. سرانجام، با توجه به کاهش همزمان مقادیر بی‌هنجاری‌های Eu و Ce در مقایسه با سنگ مادر داسیتی به نظر می‌رسد که دگرسانی کانی‌های پلاژیوکلاز سنگ‌های داسیتی در دماهای بالا و با آزاد شدن  $Eu^{2+}$  طی دگرسانی گرمایی رخ داده است [۳۷].

#### برداشت

مهمترین نتایج به دست آمده از بررسی‌های صحرایی، کانی-شناسی و زمین‌شیمیایی ذخیره کائولن آوین عبارتند از:

۱- ذخیره کائولن آوین برآمده از دگرسانی سنگ‌های آذرین داسیتی به سن ائوسن-الیگوسن بوده و از کانی‌های کائولینیت، کوارتز، کریستوبالیت، مسکوویت-ایلیت، گوتیت، روتیل و اورتوکلاز تشکیل شده است.

۲- عامل‌های زمین‌شیمیایی از قبیل مقادیر  $Ba+Sr$ ,  $TiO_2$  و  $Ce+Y+La$  دلالت اشاره به همپوشی فرآیندهای درونزاد توسط فرآیندهای برونزاد طی گسترش و تکامل ذخیره آوین دارند. غنی‌شدگی بسیار Sr نقش اساسی فرآیندهای درونزاد در شکل‌گیری این ذخیره را آشکار می‌نماید.

۳- رفتار غیرعادی (کاهشی و افزایشی) عناصر بی‌حرکی چون Th, Nb, Hf و Zr در ارتباط با عواملی مانند تغییر در شیمی محلول‌های مسؤل دگرسانی، تغییر در مقدار سیال نسبت به سنگ و اختلاف در میزان دسترسی به یون‌های کمپلکس‌ساز است.

۴- تغییر در شرایط پتانسیل رودوکس طی تکامل و گسترش ذخیره از رفتار دو گانه کاهشی و افزایشی U برداشت می‌شود.

۵- ضرایب همبستگی بین عناصر نشان می‌دهند که توزیع Cu و Zn در ذخیره مورد بررسی توسط اکسیدهای منگنز و توزیع Rb, Cs, Ta, Ba و Y توسط مسکوویت-ایلیت صورت گرفته است.

۶- شستشوی Eu طی شکل‌گیری ذخیره در ارتباط با بالا رفتن گریزندگی اکسیژن محیط و دمای بالای سامانه گرمایی است.

applications (in Persian)", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 19 (2011) 103-112.

[8] Abedini A., Calagari A. A., Naseri H., "Mineralization and REE geochemistry of hydrothermal quartz and calcite of Helmesi vein-type copper deposit, NW Iran", Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie -Abhandlungen 281 (2016) 123-134.

[9] Abedini A., Calagari A. A., "Geochemical characteristics of the Abgharm kaolin deposit, NW Iran", Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen 278 (2015) 125-139.

[10] Abedini A., Calagari A. A., "Geochemical characteristics of the Arabshah kaolin deposit, Takab geothermal field, NW Iran", Arabian Journal of Geosciences 9 (2016) 1-16.

[11] Nabavi M. H., "A Preface to Iran's Geology (in Persian)", Geological Survey of Iran (1976) 1-109.

[12] Eftekhrejad J., "Separation of different parts of Iran in terms of construction status in relation to sedimentary basins", Journal of the Oil Association 82 (1980) 19-28.

[13] Lotfi M., "Investigation of the geology and petrology of the north and northeast of Mianeh, East-Azarbaidjan Province (in Persian)", Master's Thesis, College of Science, University of Tehran (1975) 1-247.

[14] Bedassa G., Getaneh W., Hailu B., "Geochemical and mineralogical evidence for the supergene origin of kaolin deposits – Central Main Ethiopian Rift", Journal of African Earth Sciences 149 (2019) 143-153.

[15] Bukalo N., Ekosse G. I., Odiyo J., Ogola J., "Paleoclimatic implications of hydrogen and oxygen isotopic compositions of Cretaceous–Tertiary kaolins in the Douala Sub-Basin, Cameroon", Comptes Rendus Geoscience 351 (2019) 17-26.

[16] Fang Q., Hong H., Furnes H., Chorover J., Algeo T. J., "Surficial weathering of kaolin regolith in a subtropical climate: Implications for supergene pedogenesis and bedrock argillization", Geoderma 337 (2019) 225-237.

[17] Oyebanjo O., Ekosse G. I., Odiyo J., "Hydrogen and oxygen isotope composition of selected Cretaceous and Paleogene/Neogene kaolins from Nigeria: Paleoclimatic inferences", Applied Clay Science 162 (2018) 375-381.

[18] Whitney D. L., Evans B. W., "Abbreviations for names of rock-forming minerals", American Mineralogist 95 (2010) 185-187.

تغییر در نسبت‌هایی چون  $(La/Yb)_N$  و  $(LREE/HREE)_N$  بیانگر تغییرات دمایی و افزایش pH سیال‌های دگرسان کننده است.

۷- کاهش بی‌هنجاری‌های Eu طی کائولینیتی‌شدن سنگ‌های آذرین داسیتی، تخریب کانی پلاژیوکلاز توسط سیال‌های به شدت اسیدی و کاهش بی‌هنجاری‌های Ce نقش ارزنده محلول‌های گرمابی با ماهیت اکسایشی- اسیدی در تشکیل این ذخیره را آشکار می‌نماید.

#### قدردانی

پژوهندگان از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه ارومیه برخوردار بوده‌اند، که بدینوسیله نهایت سپاس خود را از آنها اعلام می‌دارند. نگارندگان همچنین از نظرات و پیشنهادات سازنده داوران محترم مجله سپاسگزاری می‌نمایند.

#### مراجع

[1] Murray H. H., "Kaolin minerals: Their genesis and occurrences. In: BAILEY, S.W. (ed): Hydrous phyllosilicates (Exclusive of micas)", Reviews in Mineralogy (1988).

[2] Ghorbani M., "The economic geology of Iran: Mineral deposits and natural resources", Springer (2013).

[3] Abedini A., "Mineralogy and geochemistry of the Hizeh-Jan kaolin deposit, northwest of Varzeghan, East-Azarbaidjan Province, NW Iran (in Persian)", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 24 (2016) 647-660.

[4] Abedini A., "The mineralogical and geochemical control on distribution and mobilization of trace and rare earth elements during development of argillic alteration zone: A case study from northeast of Kharvana, NW Iran (in Persian)", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 25 (2017) 353-366.

[5] Etemadi B., Gobadi A., Taghipour B., "Geochemistry and origin of the Nadoshan kaolin deposit, southwest of Sadog, Yazd Province (in Persian)", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 21 (2013) 43-56.

[6] Abedini A., Rezaei Azizi, M., "The Hizeh-Jan kaolin deposit, NW Iran: the tetrad effect in REE distribution patterns", Acta Geologica Sinica-English Edition 93 (2019) 74-87.

[7] Zabihi R., Ebrahimi K., Zarrinkob M. H., "The mineralogical and geochemical investigations of The Sheikhabad kaolinite deposit, southwest of Berjand with an attitude to its industrial

*Mineralogical and geochemical inferences from a relict paleosol*", Catena 80 (2010) 23-33.

[29] Fulignati P., Gioncada A., Sbrana A., "Rare earth element (REE) behaviour in the alteration facies of the active magmatic-hydrothermal system of Vulcano (Aeolian Islands, Italy)", Journal of Volcanology and Geothermal Research 88 (1999) 325-342.

[30] Schwertmann U., Pfab G., "Structural V and Cr in lateritic iron oxides: genetic implications", Geochimica et Cosmochimica Acta 60 (1996) 4279-4283.

[31] Patino L. C., Velbel M. A., Price J. R., Wade J. A., "Trace element mobility during spheroidal weathering of basalts and andesites in Hawaii and Guatemala", Chemical Geology 202 (2003) 343-364.

[32] Elderfield H., Sholkovitz E. R., "Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments", Earth and Planetary Science Letters 82 (1987) 280-288.

[33] Sverjensky D. A., "Europium redox equilibria in aqueous solutions", Earth and Planetary Science Letters 67 (1984) 70-78.

[34] Karakaya N., "REE and HFS element behaviour in the alteration facies of the Erenler Dagi Volcanics (Konya, Turkey) and kaolinite occurrence", Journal of Geochemical Exploration 101 (2009) 185-208.

[35] Taylor S. R., McLennan S. M., "The continental crust: Its composition and evolution", Blackwell, (1985) 312p.

[36] Bau M., "Rare earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium", Chemical Geology 93 (1991) 219-230.

[37] Lackschewitz K. S., Singer A., Botz R., Garbe-Schonberg D., Stoffers P., "Mineralogy and geochemistry of clay minerals near a hydrothermal site in the Escanaba trough, Gorda Ridge, Northeast Pacific Ocean", in: Zierenberg R. A., Fouquet, Y., Miller, D. J., Normark W. R., (eds). Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 169 (2000) 1-24.

[19] Maiza P. J., Pieroni D., Marfil S. A., "Geochemistry of hydrothermal kaolins in the SE area of Los Menucos, province of Rio Negro, Argentina", In: Dominguez E.A., Mas G.R., Cravero F. (Eds.), 2001, A Clay Odyssey. Elsevier, Amsterdam (2003) 123-130.

[20] Dill H. G., Bosse H. R., Kassbohm J., "Mineralogical and chemical studies of volcanic-related argillaceous industrial minerals of the Central America Cordillera (Western Salvador)", Economic Geology 95 (2000) 517-538.

[21] Gresens R. L., "Composition-volume relationships of metasomatism", Chemical Geology 2 (1967) 47-55.

[22] Grant J. A., "The isocon diagram: a simple solution to Gresen's equation for metasomatic alteration", Economic Geology 81 (1986) 1976-1982.

[23] Nesbitt H. W., "Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite", Nature 279 (1979) 206-210.

[24] Plank T., Langmuir C. H., "The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle", Chemical Geology 145 (1988) 325-394.

[25] Panahi A., Young G. M., Rainbird R. H., "Behavior of major and trace elements (including REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archean granite near Ville Marie, Quebec, Canada", Geochimica et Cosmochimica Acta 64 (2000) 2199-2220.

[26] Ndjigui P., Bilong P., Bitom D., Dia A., "Mobilization and redistribution of major and trace elements in two weathering profiles developed on serpentinites in the Lomie ultramafic complex, southeast Cameroon", Journal of African Earth Sciences 50 (2008) 305-328.

[27] Kadir S., Erkoyun H., "Genesis of the hydrothermal Karaçayır kaolinite deposit in Miocene volcanics and Palaeozoic metamorphic rocks of the Uşak-Güre Basin, western Turkey", Turkish Journal of Earth Sciences 22 (2013) 444-468.

[28] Fernandez-Caliani J. C., Cantano M., "Intensive kaolinization during a lateritic weathering event in southwest Spain: